

**DEVICE FOR THE CATALYTIC PURIFICATION OF FLOWING GASES,
ESPECIALLY EXHAUST GASES OF INTERNAL COMBUSTION ENGINES**Patent Number: WO9418440

Publication date: 1994-08-18

Inventor(s): BUCK ALFRED (DE)

Applicant(s): BUCK ALFRED (DE)

Requested Patent: DE4303850Application
Number: WO1994DE00113 19940202Priority Number
(s): DE19934303850 19930210

IPC Classification: F01N3/28 ; F01N3/20 ; B01J35/04

EC Classification: B01J35/04, B01J35/06, F01N3/20B2, F01N3/28B8

Equivalents: AU6036294, AU668283, CA2132634, EP0635098 (WO9418440), B1, FI944725, HU71012, JP7506050T

Abstract

A device for the catalytic purification of flowing gases, especially exhaust gases of internal combustion engines, has a catalyst body through which gas flows consisting of a knitted fabric, the heatproof fibrous material of which is coated with a catalytically active material.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

② **Patentschrift**
③ **DE 43 03 850 C 1**

④ Int. Cl. 5:
B 01 D 53/36
FC: N 3/28
B 01 J 35/06
// B 01 J 23/42 23/44
23/45, 23/22

⑤ Aktenzeichen: P 43 03 850 6-43
⑥ Anmeldetag: 10. 2. 93
⑦ Offenlegungstag: -
⑧ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 13. 10. 94

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑩ Patentinhaber:
Buck, Alfred, 72108 Rottenburg, DE

⑪ Vertreter:
Rüger, R., Dr.-Ing., Barthel, H., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 73728 Esslingen

⑩ Erfinder:
gleich Patentinhaber

⑩ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 41 37 105 A1
DE 38 01 634 A1
DE 37 31 766 A1
DE-GM 92 11 310

⑩ Vorrichtung zur katalytischen Reinigung von strömenden Gasen, insbesondere von Abgasen von
Verbrennungsmotoren

⑩ Eine Vorrichtung zur katalytischen Reinigung von strömenden Gasen, insbesondere von Abgasen von Verbrennungsmotoren, ist mit einem gasdurchströmten Katalysatorkörper ausgebildet, der aus einem Gestrick besteht, dessen wärmfestes Fasermaterial mit einem katalytisch wirksamen Material beschichtet ist.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur katalytischen Reinigung von strömenden Gasen, insbesondere von Abgasen von Verbrennungsmotoren, mit einem in einem Gasströmungsweg anzuordnenden Gehäuse, das einen gasdurchlässigen Träger in Form eines textilen Flächengebildes aus warmfestem Fasermaterial enthält, auf das ein katalytisch wirksames Material aufgebracht ist.

Die für die Abgasreinigung von Fahrzeugmotoren, insbesondere Otto-Motoren, gebräuchlichen Katalysatoren bestehen durchweg aus keramischen Monolithen in Form extrudierter Zellenkörper, die an den von dem Abgas bestrichenen Oberflächen mit einem katalytisch wirksamen Material, insbesondere Platin, beschichtet sind. Diese mechanisch empfindlichen Monolithen sind in Metallgehäusen untergebracht, in denen sie elastisch abgestützt sein müssen, was gewisse Probleme mit sich bringt. Um eine ausreichend große Oberfläche zu erhalten, müssen sie vor dem Aufbringen des katalytisch wirksamen Materials mit einem sogenannten "washcoat" beschichtet werden, der jedoch bei Temperaturen über 800°C rasch altert. Wegen dieser thermischen Empfindlichkeit können diese Katalysatoren nicht unmittelbar am Motor angeordnet werden. Andererseits bringt aber die Anordnung in verhältnismäßig großem Abstand vom Motor, zusammen mit der beträchtlichen Masse der Monolithen den Nachteil mit sich, daß das Aufheizen der Monolithen auf die Betriebstemperatur nach einem Kaltstart eine verhältnismäßig lange Zeit in Anspruch nimmt. Während dieser Aufheizperiode ist der Katalysator somit lediglich beschränkt wirksam. Da der Zellenkörper des Monolithen von den Abgasen im wesentlichen in laminarer Strömung durchströmt wird, ist auch die Umsatzrate prinzipiell beschränkt:

Aus der DE-OS 38 01 634 ist eine Filter- und Nachverbrennungseinrichtung für Abgase bekannt. Diese Einrichtung weist ein rohrförmiges Gehäuse auf, das sich an beiden Enden trichterförmig verjüngt, um den Durchmesser des Gehäuses an den Durchmesser der ankommenden und wegführenden Abgasleitungen anzupassen. Im Inneren des Gehäuses befinden sich konzentrisch zueinander mehrere Lagen radial durchströmbarer, zylindrischer Filterelemente von im wesentlichen Kreisquerschnitt. Die Filterelemente sind in radiaier Richtung voneinander beabstandet und die zwischen jeweils benachbarten Filterelementen gebildeten Ringspalte sind abwechselnd auf unterschiedlichen Stirnseiten gasdicht verschlossen. Das durch die Filterrichtung strömende Abgas wird dadurch gezwungen, im wesentlichen radial durch die Filterelemente hindurchzuströmen.

Jedes Filterelement selbst besteht aus einem Drahtgestrick oder aus Keramikfasern, die gegebenenfalls katalytisch beschichtet sind.

Aufgrund dieses Aufbaus kommt der Abgasstrom nur über eine verhältnismäßig sehr kurze Strecke mit dem katalytisch wirkenden Material in Berührung.

Die DE-OS 41 37 105 zeigt einen Katalysatorkörper, der aus einem Gewirr sich kreuzender Drähte oder Fasern besteht und in dem Abgaskrümmer eines Verbrennungsmotors angeordnet ist. Wegen dieser vielsartigen Ausgestaltung besteht in Verbindung mit dem pulsierenden Abgasstrom eine erhöhte Gefahr, daß das vielsartige Gebilde in seine Einzeldrähte zerfällt und mit dem Abgasstrom fortgeblasen wird.

Aus der DE-OS 37 31 766 ist ein Rußfilter bekannt,

dessen eigentlicher Filterkörper aus einer rundgestrickten Maschenware besteht. Die rundgestrickte Maschenware wird auf einem Träger aufgebracht und bei der Benutzung von dem Abgasstrom in Richtung parallel zu den Lagen oder Schichten des Filtermaterials durchströmt.

Ausgenend hiervon ist es Aufgabe der Erfindung, eine Vorrichtung zur katalytischen Reinigung von strömenden Gasen zu schaffen, die eine gute Abstimmbarkeit auf verschiedenste Druckbedingungen und eine erhöhte Haltbarkeit aufweist.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist die eingangs genannte Vorrichtung erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß der Träger für das katalytisch wirksame Material ein Gestrick ist, das leborellartig gefaltet und zu einem Stapel aus aufeinanderliegenden Lagen zusammengelegt ist und in der Gestrickebene der einzelnen Lagen durchströmt ist.

Das Fasermaterial enthält mit Vorteil keramische Mikrofasern, worunter Fasern mit einem Durchmesser von 3 µm und mehr verstanden sind. Als zweckmäßig haben sich insbesondere polykristalline Mullitfasern erwiesen, doch sind auch andere warmfeste Fasermaterialien geeignet. So kann das Fasermaterial für bestimmte Einsatzzwecke auch Kohlenstofffasern enthalten oder ganz aus diesen bestehen. Die Oberfläche der Fasern des Fasermaterials liegt zweckmäßigweise zwischen 0,2 und 0,4 m²/g und größer, ohne daß dieser Bereich eine Beschränkung der grundsätzlich verwendbaren Fasern darstellt.

Ein Gestrick, dessen Fasern den Träger für das katalytisch wirksame Material bilden, bietet, wie sich gezeigt hat, einen hohen Stoffaustausch zu den Faseroberflächen bei gleichzeitiger hervorragender strömungstechnischer Konfiguration. Es ist volumenelastisch und unempfindlich gegen Vibrationen und Pulsationen des Gasstromes. Die mit dem katalytischen Material beschichteten Fasern sind in dem Gestrick dimensionierbar vorgespannt und fest eingebunden. Trotzdem liegt ihre Oberfläche weitgehend frei; sie können sich begrenzt gegeneinander bewegen, so daß Verspannungen abgebaut und gedämpft werden. Die weitgehend exponierte Faseroberfläche gewährleistet eine maximale katalytische Wirksamkeit.

Die Struktur des Gestriktes bildet ein vielfältiges Porensystem, in dem Widerstandselemente enthalten sind, so daß sich auch bei laminarer Durchströmung in allen Strömungsbereichen ein großer Wandkontakt und damit hoher Massenaustausch ergibt, wie dies für eine gute katalytische Wirkung wesentlich ist. Innerhalb des Gestriktes selbst ist der Strömungsweg vielfach verzweigt, mit dem Ergebnis, daß die einzelnen das katalytisch wirksame Material tragenden Fasern großflächig angeströmt werden.

Wegen seiner besonderen Struktur gewährleistet das Gestrick zusätzlich eine hervorragende Durchmischung eines bezüglich Konzentration oder Temperatur strömigen Abgasstromes. Daraus ergibt sich ein besonderer Vorteil bei Mehrzylinderverbrennungsmotoren und der sogenannten Lambda-1-Technik. Schließlich weist ein solches Gestrick gute Schalldämpfungseigenschaften auf, wobei es außerdem als Filter für partikel förmige Schadstoffe beispielsweise Rußteilchen wirkt.

Die bereits erwähnte gute Einbindung der Fasern in dem Gestrick bewirkt, daß etwa auftretende Faserbruchstücke in dem Gestrick weitgehend verankert bleiben, während andererseits eine Schadensfortschreitung von einer aufgetretenen Schadensstelle aus prakt-

tisch nicht stattfindet. Es können deshalb auch Kurzfasergarne Verwendung finden.

Das Gestrick kann zumindest zweifäig aus verschiedenen Fasermaterialien gearbeitet sein, von denen die Fasern des einen und/oder des anderen Fasermaterials gleiches oder verschiedenes katalytisch wirksamen Material tragen können. In dem Gestrick kann auch wenigstens ein Metallfader verarbeitet sein, der dem Gestrick beispielsweise eine zusätzliche Formstabilität verleiht. Denkbar ist es außerdem, in dem Gestrick Kohlenstofffasern mit vergroßerter Oberfläche (aktivisierte Kohlenstofffasern) zu verarbeiten, um damit die Möglichkeit zu eröffnen, beispielsweise während der Kaltstartphase auftretende unverbrennante Kohlenwasserstoffe vorübergehend zu adsorbieren und die so adsorbierten Stoffe in einer nachfolgenden Periode wieder zu desorbieren (Spitzenemission).

Zu diesem Zwecke kann das Gestrick elektrisch leitende Fasern enthalten, die mit Anschlußmitteln für eine elektrische Stromzelle elektrisch leitend verbunden sind und die damit eine unmittelbare Inneneinheizung des Gestrikos erlauben. Diese Inneneinheizung kann aber nicht nur zur Desorption adsorbieter Stoffe verwendet werden, sondern insbesondere auch dazu, während der Kaltstartphase das Gestrick mit dem katalytisch wirksamen Material rasch auf die Betriebstemperatur zu bringen. Die elektrisch leitenden Fasern können Kohlenstoff- oder Metallfasern in Gestalt von Metalldrähten etc. sein.

Die Kohlenstofffasern können auch auf ihrer Oberfläche eine elektrisch isolierende Beschichtung tragen, beispielsweise SiO_2 . Dazu wird auf die Fasern SiC aufgebracht, das durch Wärmeeinwirkung in SiO_2 umgewandelt wird. Eine solche SiO_2 -Beschichtung bildet gleichzeitig Schutz gegen Oxidation.

Das Fasermaterial ist in dem Gestrick, in der Regel in Form von Garnen aus Stape- oder Endlosfasern verarbeitet. Garnstränge aus Endlosfasern haben in dem Gestrick im wesentlichen nur einen Anfang und ein Ende und bieten damit geringe Schadensangriffsfläche. Stapelfasern hingegen geben mit ihrem aus den Garnsträngen herausstehenden Faserenden eine etwas größere Oberfläche und bessere Filterwirkung. Welche der beiden Faserarten — die gegebenenfalls auch in Mischung verwendet werden können — im Einzelfall der Vorzug gegeben wird, hängt von den Einsatzbedingungen ab. Grundsätzlich ist es auch denkbar, daß das Gestrick Fasermaterial in Form von Rovings enthält.

In jedem Fall sind Fasern mit rauher Oberfläche glatter Fasern vorzuziehen. Durch Beeinflussung der Oberflächen topografie der Fasern kann die Oberfläche, wie sich gezeigt hat, etwa um den Faktor 20 vergrößert werden.

Das für das Gestrick verwendete Garnmaterial sollte möglichst wenig gedreht sein, wobei wie erwähnt eben auch Rovings in Frage kommen. In der Praxis hat sich Garn mit bis zu einer Dreierung pro inch Länge als vorteilhaft gezeigt. Texturiertes, gelocktes Garn ist häufig vorzuziehen.

Bei der Durchstromung des Gestrikos soll die Stromung möglichst keine widerstandsfreien Wege entlang der durch die Maschenstruktur bedingten "Großporen" finden. Dies läßt sich dadurch vermeiden, daß das Gestrick so eingesetzt wird, daß es im wesentlichen in der Gestrikebene gasdurchströmt ist. Ein anderer Weg besteht darin, das Gestrick zu kompaktieren, um damit die "Großporen" zu schließen. Dazu ist aber in der Regel eine Erhöhung des resultierenden Durchströmungswider-

standes somit des an dem Gestrick auftretenden Druckabfalls verbunden.

In einem Gestrick bleiben die Maschenbögen auch bei starker lokaler Verstreckung noch gekrümmt, das heißt, die Fasern werden im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Geweben oder in einem Webel nie voll gestreckt. Das hat zur Folge, daß die Vorspannung der Fasern begrenzt bleibt, so daß die Fasern in dem Garnstrang gegeneinander locker bleiben und große freie wirksame Oberflächen darbieten. Um diese Vorspannung zu verändern, kann es zweckmäßig sein, wenn das Gestrick unter einer vorbedruckten Spannung in Richtung der Maschenstächer und/oder der Maschenreihen gehalten ist. In dem den zu reinigenden Gasstrom durch das katalytisch wirksame Gestrick leitenden Gehäuse kann das Gestrick zur Füllung der zu durchströmenden Katalysatorvolumens unter Verwendung unterschiedlicher Konfektionierungstechniken angeordnet sein. So ist es möglich, daß das Gestrick teilweise aufgerollt oder gefaltet ist; es kann auch zumindest teilweise plissiert oder gedoppelt sein. Von Vorteil hat es sich erwiesen, wenn das Gestrick rundgezwickt ist. Der so gebildete Strickschlauch kann dann leicht aufgerollt oder wie erwähnt plissiert, gefaltet oder in anderer zweckentsprechender Weise angeordnet werden. Grundsätzlich ist es auch denkbar, diesen Schlauch beispielsweise zu einem "Seil" zusammen zu ziehen und ihn in dieser Form auf einen Dorn — gegebenenfalls mehrfach — spiraling aufzuwickeln.

Da bei Verwendung von entsprechendem Fasermaterial, beispielsweise von Keramikfasern, die mit dem katalytisch wirksamen Material beschichtet sind, das Gestrick hochtemperaturfest ist, kann der an diesem Gestrick hergestellte Katalysator auch unmittelbar hinter den Auslaßventilen eines Verbrennungsmotors angeordnet werden. Das Gestrick gewährleistet eine so feste Verankerung der Fasern in dem Maschenverbund, daß es den in diesem Bereich noch stark ausgeprägten Pulsationen des Abgasstromes widerstehen kann, wobei gleichzeitig der von dem Gestrick hervorgerufene Druckabfall so klein ist, daß er die Funktion des Verbrennungsmotors nicht wesentlich beeinträchtigt. Dabei kann das Gestrick in entsprechender Konfektionierung gegebenenfalls auch unmittelbar in dem Auspuffkrümmer des Verbrennungsmotors angeordnet sein, derart, daß dieser — oder ein anschließender Teil der Abgasleitung — gegebenenfalls das Gehäuse für den Katalysator bildet. Eine Anordnung dieses Katalysators vor einem gegebenenfalls vorhandenen Abgasturbolader oder Druckwellenlader ist denkbar.

Grundsätzlich gilt schließlich, daß das katalytisch wirksame Material auf das Gestrick oder vor dem Verstricken auf das Garn aufgebracht werden kann. In bestimmten Fällen ist auch eine Aufbringung auf die Einzelfasern vor deren Verarbeitung zu einem Garn denkbar.

In den Zeichnungen sind Ausführungsbeispiele des Gegenstandes der Erfindung dargestellt. Es zeigt:

Fig. 1 eine Vorrichtung gemäß der Erfindung in Gestalt eines zur Anordnung in der Auspuffleitung eines Verbrennungsmotors bestimmten Katalysators im axialen Schnitt. In einer Seitenansicht ist in schematischer Darstellung.

Fig. 2 eine Vorrichtung ähnlich Fig. 1 in einer abgewandelten Ausführungsform und in einer entsprechenden Darstellung.

Fig. 3 ein mit einem katalytisch wirksamen Material beschichtetes Gestrick des Katalysators nach Fig. 1

oder 2 im Ausschnitt in perspektivischer Darstellung unter Veranschaulichung verschiedener Anströmungsrichtungen.

Fig. 4 das Gestrick nach Fig. 1 in der Draufsicht im Ausschnitt unter Veranschaulichung verschiedener Dehnungszustände.

Fig. 5 ein schwach gedrehtes Garn des Gestriktes nach Fig. 3 im Ausschnitt in schematischer Darstellung und in einem anderen Maßstab.

Fig. 6 ein stark gedrehtes Garn im Vergleich zu Fig. 5 im Ausschnitt und in einer entsprechenden Darstellung.

Fig. 7 ein schematisches Diagramm zur Veranschaulichung der Anströmverhältnisse einer Faser des Gestriktes nach Fig. 3.

Fig. 8 eine schematische Darstellung der grundsätzlichen Anströmungsverhältnisse bei dem Gestrick nach Fig. 3 im Schnittbild.

Fig. 9 das Gestrick nach Fig. 3 in plissierter Form in schematischer Darstellung unter Veranschaulichung der Anströmverhältnisse.

Fig. 10 das Gestrick nach Fig. 3 in gefalteter Form unter Veranschaulichung der Anströmverhältnisse.

Fig. 11 das Gestrick nach Fig. 3 in Form eines rundgestrickten und anschließend teilweise plissierten Warenzlauches in perspektivischer schematischer Darstellung, teilweise im Schnitt.

Fig. 12 die plissierte Rundstrickware nach Fig. 11 im Schnitt in einer Seitenansicht unter Veranschaulichung der Anströmverhältnisse sowie in schematischer Darstellung.

Fig. 13 das Gestrick nach Fig. 3 in Form eines zumindest einmal gefalteten rundgestrickten Warenzlauches in perspektivischer schematischer Darstellung.

Fig. 14 die gefaltete Rundstrickware nach Fig. 13 schraubenförmig aufgewickelt und im axialen Schnitt in einer schematischen Seitenansicht unter Veranschaulichung der Anströmverhältnisse.

Fig. 15 bis 18 eine Vorrichtung gemäß der Erfindung in Form eines unmittelbar in dem Auspuffkrümmer eines Verbrennungsmotors untergebrachten Katalysators in verschiedenen Ausführungsformen und schematischen Schnittdarstellungen.

Fig. 19 das Gestrick nach Fig. 3 in einer abgewandelten Ausführungsform im Ausschnitt und in schematischer Darstellung.

Fig. 20 ein Fadersystem des Gestriktes nach Fig. 19 unter Veranschaulichung der elektrischen Anschlußverhältnisse.

Fig. 21 und 22 den Katalysator nach Fig. 1 in zwei abgewandelten Ausführungsformen unter Verwendung des Gestriktes nach Fig. 19/20, jeweils im axialen Schnitt, in einer Seitenansicht und in schematischer Darstellung.

In den Fig. 1, 2 sind schematisch zwei gebräuchliche Grundformen von Katalysatoren für Verbrennungsmotoren dargestellt. Sie weisen jeweils ein im Querschnitt vorzugsweise zylindrisches oder ovales Blechgehäuse 1 auf, das auf beiden Stirnseiten über einer Einström- oder Abströmrichter 2 bzw. 3 mit einem einströmseitigen und einem abströmseitigen Rohrstutzen 4 bzw. 5 verbunden ist, der es erlaubt, das Gehäuse 1 in der Auspuff- oder Abgasleitung eines nicht weiter dargestellten Verbrennungsmotors derart anzurichten, daß im Betrieb der Genausinnenraum in der bei 6 angedeuteten Axialrichtung von den zu reinigenden Abgasen gleichmäßig durchströmt ist.

Bei der einfachen Ausführungsform nach Fig. 1 ist in dem Gehäuse zwischen zwei Lochplatten 7 ein gasdurchlässiger Katalysatorkörper 8 angeordnet, der den

Innenraum des Gehäuses 1 vollständig ausfüllt. Bei der sogenannten Kerzenbauform nach Fig. 2 sind demgegenüber in dem Gehäuse 1 an einer entsprechend gestalteten Lochplatte 9 befestigt mehrere achsparallele zylindrische Katalysatoreinheiten 10 untergebracht, von denen jede im wesentlichen aus einem kerzenförmigen Gehäuse 11 besteht, das auf einer Bodenseite bei 12 verschlossen sowie mantelartig aus Lochblech 13 hergestellt ist. Jedes der kerzenförmigen Gehäuse 11 ist innen mit einem gasdurchlässigen zylindrischen Katalysatorkörper 8a ausgekleidet, der im Betrieb im wesentlichen radial von innen nach außen von Abgasen durchströmt ist.

Der Katalysatorkörper 8 bzw. 8a besteht aus einem gasdurchlässigen Träger in Form eines Gestriktes, das katalytisch wirksame Fasermaterial enthält und der Form des Katalysatorkörpers 8, 8a entsprechend konfektioniert ist.

Das Gestrick, von dem ein Ausschnitt bei 14 in den Fig. 3, 4 dargestellt ist, kann, wie veranschaulicht, ein Rechts-/Links-Gestrick sein, doch sind, abhängig vom jeweiligen Einsatzzweck, auch andere ein- und mehrflächige Gestrickbindungen denkbar. Diese Gestricke können auch bindungsgemustert, z. B. mit Fangmaschen, gearbeitet sein; sie können auch abschnittsweise unterschiedliche Maschenbindungen aufweisen. Wie aus einem Vergleich der beiden Abb. a und b der Fig. 4 zu entnehmen, die das gleiche Gestrick 14 einmal ungestreckt (a) und einmal in Richtung der Maschenstäbchen gestreckt (b) zeigen, sind die Maschenbögen auch bei starker lokaler Verstreckung noch gekrümmmt. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei einem Gewebe oder einem dochartigen Faserwickel werden die Fasern nie voll gestreckt. Solange das Gestrick nicht überdehnt wird — was durch eine geeignete Konfektionierung auszuschließen ist — bleiben die Fasern in dem Garnstrang gegeneinander beweglich, so daß ihre katalytisch wirksame Oberfläche für die Anströmung durch das zu reinigende, den Katalysatorkörper 8, 8a durchströmende Abgas im wesentlichen voll zugänglich bleibt.

Das Gestrick 14 ist aus einem Garn 15 gearbeitet, das seinem Aufbau nach aus Stapelfasern (Fig. 5) oder aus Endlosfasern oder aus einer Mischung beider Fasertypen bestehen kann. Grundsätzlich kann das Garn 15 ein- oder mehrfädig aufgebaut sein, wobei in Einzelfällen auch sogenannte Core-Spun-Garne in Frage kommen.

Allgemein gilt, daß das Garn 15 möglichst wenig gedreht sein soll, um eine möglichst große Faseroberfläche freizulegen. Dies ist ohne weiteres aus den Fig. 5, 6 zu entnehmen, von denen Fig. 5 ein schwach gedrehtes und Fig. 6 ein stark gedrehtes Garn 15 zeigt. Das schwach gedrehte Garn 15 nach Fig. 5 weist eine Struktur auf, die es dem Abgas erlaubt, das Garn selbst zu durchströmen; je stärker das Garn gedreht ist, um so höher wird auch der Durchströmwiderstand für das Abgas.

Garne mit ca. 0,5 Drehungen pro inch Länge oder sogar Rovings haben in der Praxis gute Ergebnisse erbracht. Auch texturiertes gelocktes Garn ist von Vorteil.

Das Fasermaterial, aus dem das Garn 15 gearbeitet ist, muß eine Wärmefestigkeit aufweisen, die es erlaubt, den auftretenden Betriebstemperaturen über lange Betriebszeiträume standzuhalten.

Der in Frage kommende Temperaturbereich liegt erfahrungsgemäß zwischen ca. 200° und 800°C. Mit Rücksicht auf eine möglichst große Oberfläche sind Mikrofasern von Vorteil, worunter Fasern mit einem Faserdurchmesser von etwa 3 µm und mehr verstanden sind.

Das Material, aus dem die Fasern bestehen, ist in der

Regel ein Keramikmaterial, doch kommen grundsätzlich abhängig von dem Temperaturbereich für den der Katalysator bestimmt ist, auch andere organische und anorganische Materialien in Frage. Gut geeignet sind alle Metallocide. Verwendet wurden auch schon reine Kohlenstofffasern, die eine ganze Reihe von Vorteilen, beispielsweise elektrische Leitfähigkeiten, bieten. Die Oberfläche der Fasern kann durch entsprechende Maßnahmen vergrößert werden. So sind z. B. Fasern mit rauher Oberfläche glatten Fasern in der Regel vorzuziehen. Durch Beeinflussung der Oberflächenmorphografie kann die Oberfläche erfahrungsgemäß etwa um den Faktor 20 vergrößert werden. Bei Kohlenstofffasern können sogenannte aktivierte Kohlenstofffasern verarbeitet werden, die eine wesentlich vergrößerte Oberfläche aufweisen und damit gleichzeitig auch als Adsorptionsmittel, beispielsweise während der Kaltstartphase, benutzt werden können.

Allgemein ist zu sagen, daß in dem Gestrick 14 auch verschiedene Garne oder Fäden verarbeitet sein können, die auch aus unterschiedlichen Materialien bestehen können, so daß ihnen verschiedene Funktionen zu kommen. Das Gestrick 14 kann einfälig und mehrfädig gearbeitet sein und beispielsweise wenigstens einen Metallfaden enthalten, der u. a. dem Gestrick 14 und damit dem Katalysatorkörper 8, 8a eine bestimmte Formstabilität verleiht, die abhängig von der gewählten Konfektionierung des Katalysatorkörpers 8, 8a und den Betriebsbedingungen von Bedeutung sein kann.

Der Aufbau des Katalysatorkörpers 8, 8a aus dem Gestrick 14 kann in verschiedener Weise erfolgen, wie dies in einzelnen anhand einiger Beispiele noch erläutert wird. Grundsätzlicher ist über festzustellen, daß die Durchströmung des Gestriktes 14 so erfolgen soll, daß die Gasströmung keine widerstandsfreien Wege entlang der in einem Gestrick wegen der Maschenstruktur grundsätzlich vorhandenen Großporen oder "Maschenkavernen" findet. Insbesondere dann, wenn in dem Katalysatorkörper 8, 8a das zu rein gende Abgas nicht gezwungen ist, mehrere übereinanderliegende Gestricklagen zu durchströmen und dadurch verzweigten Strömungskanälen zu folgen, ist in der Regel darauf zu achten, daß das Gestrick 14 etwa in der Gestrikebene durchströmt wird, wie dies in Fig. 3 durch die Pfeile 16, 17 angedeutet ist. Eine Durchströmung quer zur Gestrikebene entsprechend den Pfeil 18 ist, wie erwähnt, zumindest bei einkörperiger Anordnung des Gestriktes 14 weniger zweckmäßig, wie ein einfacher Blick auf Fig. 4 zeigt, in der die zwischen den einzelnen Maschenschichten und -bögen liegenden "Großporen" eines Gestriktes 14 (aus einem glatten Faden) grundsätzlich veranschaulicht sind.

Bei der Durchströmung in der Gestrikebene ergeben sich prinzipiell die in Fig. 5 dargestellten Strömungsverhältnisse, bei denen sichergestellt ist, daß der Abgasstrom 19 auf seinem Stromungsweg immer wieder Stromungswiderstände in Gestalt von Einzelfasern 20 trifft, die in der aus Fig. 7 ersichtlichen Weise möglichst großflächig umströmt werden.

Zur Herstellung des das zu durchströmenden Katalysatorvolumen liefernden Katalysatorkörpers 8, 8a geeignete Konfektionierungstechniken für das Gestrick 14 sind in den Fig. 9 bis 14 beispielhaft veranschaulicht. Die gezeigten Ausführungsbeispiele sind nicht erschöpfend; sie können auch miteinander kombiniert oder durch andere Konfektionierungsmöglichkeiten ergänzt werden.

Bei der Ausführungsform nach Fig. 9 ist das Gestrick 14 plissiert, d. h. zu einem Stapel 23 aus aufeinanderge-

genden Lagen des leporellaartig gefalteten Gestriktes zusammengelegt. Die beste Durchströmrichtung ist wiederum durch zwei Pfeile 22 angegeben; sie erfolgt in der Gestrikebene der einzelnen Lagen. Eine Querdurchströmung, wie sie durch einen Pfeil 24 angegeben ist, ist grundsätzlich ebenfalls möglich, aber weniger vorteilhaft.

Fig. 10 zeigt ein Ausführungsbeispiel, bei dem das Gestrick 14 gefaltet ist. Die Faltung kann dabei ein- oder mehrfädig sein; sie kann in Richtung der Maschenstäbchen oder der Maschenreihen erfolgen. Es sind auch Faltungen möglich, bei denen wenigstens eine Faltung in Richtung der Maschenstäbchen oder -reihen erfolgt und wenigstens eine anschließende Faltung quer dazu vorgenommen wird. Die bevorzugte Durchströmrichtung in der Gestrikebene ist für die dargestellte Faltung durch den Pfeil 22 angegeben; für eine Durchströmung in der Querrichtung dazu entsprechend dem Pfeil 24 gilt das für das Ausführungsbeispiel nach Fig. 9 Geagte.

Die Ausführungsformen nach den Fig. 11 bis 14 gehen von einem Gestrick 14 aus, das in Gestalt eines rundgestrickten Warendrahtes 140 hergestellt wurde. Ein solcher Warendraht erlaubt es, auf einfache Weise Hohlformen zu erzeugen, die zur viele Anwendungsfälle zweckmäßig sind. Solche einfache Verhältnisse ergeben sich, wenn dieser Warendraht – vorzugsweise mehrfädig – nach Art eines Strumpfes auf ein entsprechendes kerzenförmiges gasdurchlässiges Gehäuse 11 nach Fig. 2 aufgezogen oder als Hohlzylinder in einschles eingesetzt wird.

Die Fig. 11, 12 stellen eine Ausführungsform dar, bei der der Warendraht 140 in der dargestellten Weise bei 28 plissiert wird. Es ergibt sich ein zylinderförmiges Gebilde, dessen Wände aus den aufeinanderliegenden Lagen des leporellaartig gefalteten Gestriktes 14 bestehen. Dieses hohlzylindrische Gebilde kann wiederum in die Hohlform 26 eingesetzt oder auf ein entsprechendes kerzenförmiges Gehäuse 11 (Fig. 2) aufgesetzt bzw. in ein solches eingelegt werden. Ein Vorteil dieser Ausführungsform liegt darin, daß bei der durch die Pfeile 27 angegebenen radikalen Durchströmrichtung die Lagen der plissierten Falten 28 im wesentlichen in der Ebene des Gestriktes 14 durchströmt werden.

Bei der Ausführungsform nach den Fig. 13, 14 schließlich wird der Warendraht 140 einmal oder mehrmals um eine in Längsrichtung des Schlauches sich erstreckende Achse gefaltet. Das gefaltete Gebilde 29 kann sodann schraubenartig zu einer Filterkerze aufgewickelt werden, die in der aus Fig. 14 ersichtlichen Weise entweder in der Hohlform 26 untergebracht oder auf ein kerzenförmiges Gehäuse 11 nach Fig. 2 aufgezogen bzw. in einem so schen angeordnet wird. Auch hier werden die Lagen des gefalteten Gestriktes 14 im wesentlichen in der Ebene des Gestriktes 14 durchströmt, wie dies durch die Pfeile 27 angegeben ist.

Grundsätzlich können bei all diesen Konfektionierungstechniken Katalysatorkörper 8, 8a kreiszylindrischer, nicht kreisförmig zylindrischer oder beliebig geformter Hohlform erzeugt werden. Die so gebildeten, insbesondere kerzenförmigen Katalysatoren können, wie in Fig. 2 dargestellt, entweder parallel geschaltet eingesetzt werden; sie können aber auch hintereinander geschaltet oder ineinander geschachtelt betrieben werden. Auf diese Weise ist eine starke Vergrößerung der wirksamen Durchströmfläche möglich, wobei sich gleichzeitig geringe Druckverluste erzielen lassen.

Während bei den Ausführungsformen von Katalysa-

toren, wie sie in den Fig. 1, 2 veranschaulicht sind, der Katalysatorkörper 8, 8a in einem eigenen Blechgehäuse 1, untergebracht ist, erlaubt es die Eigenart des diesen Katalysatorkörper bildenden Gestriktes auch für bestimmte Anwendungsfälle auf ein solches Gehäuse zu verzichten. Beispiele hierfür sind in den Fig. 15 bis 18 veranschaulicht, die Ausführungsbeispiele zeigen, bei denen das katalytisch wirksame Gestrick unmittelbar in dem bei 30 schematisch angedeuteten Auspuffkrümmer eines Verbrennungsmotors 31 untergebracht ist.

Bei der Ausführungsform nach Fig. 15 ist das Gestrick 14 zu einem Wickel 21 gemäß Fig. 11 aufgerollt, der direkt in dem Auspuffkrümmer 30 sitzt, welcher so das "Gehäuse" für den Katalysator bildet:

Grundsätzlich ist es auch denkbar, diesen Wickel 21 an einer anderen Stelle der Auspuffleitung oder -rohre anzutragen, derart, daß deren Rohrwandung als Katalysatorgehäuse benutzt wird. Pfeile 32 geben die Gasdurchströmrichtung an.

Die Ausführungsform nach den Fig. 16, 17 unterscheidet sich von jener nach Fig. 15 dadurch, daß in den Auspuffkrümmer 30 ein sich über die Länge des Auspuffkrümmers 30 erstreckendes, im Querschnitt im wesentlichen rechteckiges gasdurchlässiges Teilgehäuse 33 eingefügt ist, das das beispielweise entsprechend Fig. 9, 10 plissierte oder gefaltete Gestrick 14 etwa in Form eines Stapels 23 enthält. Die Gasdurchströmrichtung ist wiederum durch Pfeile 32 angedeutet.

Bei der Ausführungsform nach Fig. 18 schließlich ist in den Auspuffkrümmer 30 ein sich über dessen Länge erstreckendes gasdurchlässiges Teilgehäuse 34 eingesetzt, das einen gegebenenfalls entsprechend Fig. 11, 12 plissierten oder entsprechend Fig. 13, 14 aufgewickelten zylindrischen Gestrickmantel 35 trägt, so daß sich insgesamt der grundsätzliche Aufbau einer Filterkerze ergibt, die in dem Auspuffkrümmer 30 liegt und deren Wandung im wesentlichen radial durchströmt ist, wie dies die Pfeile 32 zeigen.

Als katalytisch wirksames Material wird vorzugsweise Platin verwendet, wenn es darum geht, die Abgase von Verbrennungsmotoren von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und von Kohlenmonoxid zu reinigen. Für ancere Einsatzzwecke, bei denen die Umsetzung anderer in dem zu reinigenden Gasstrom enthalter Schadstoffe im Vordergrund steht, oder bei denen die Aufgabe gestellt ist, die Verbrennungstemperatur, beispielsweise für Rußpartikel, abzusenken, können auch andere katalytisch wirksame Materialien Verwendung finden, die auf der Faseroberfläche des Gestriktes 14 sitzen und vor dem zu reinigenden Gasstrom angeströmt sind. Beispiele sind Pt, Pd, V, Rh etc.

Bei der Verwendung von Platin als katalytisch wirksames Material kann die Platinbeschichtung der Fasern in verschiedener Weise vorgenommen werden. Die Beschichtung kann aus der Gasphase erfolgen (chemical vapor deposition = CVD). Ein anderes Verfahren ist das der Naßprägnierung. Dieses Verfahren besteht darin, daß das Gestrick 14 mit einer verdünnten Lösung eines Platin Salzes getränkt wird, worauf das getränkte Gestrick getrocknet und anschließend das Salz thermisch zu Platin abgebaut werden.

In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bei der thermischen Zersetzung des Salzes können drei Modifikationen von Platin entstehen: Platin-Mohr (Platin mit physisorbiertem Sauerstoff), Platin-Schwamm (nicht-kristallines, oberflächenreiches Platin ohne sorbierten Sauerstoff) und Platin-Metall (kristallisiertes, aber oberflächenärmeres Platin).

Es wird ein Gestrick 14 entsprechend Fig. 3 aus einem Fasergarn geringer Drehung (0,5 Drehung pro Inch Länge) aus einer polycristallinen Mullitfaser mit einer Oberfläche von 0,2 bis 4 m²/g (zweiter Wert mit leaching) hergestellt. Der Faserdurchmesser beträgt ca. 10 µm und liegt damit außerhalb des für die Gesundheit gefährlichen Bereiches; es können aber auch Fasern mit einem Faserdurchmesser von 5 µm und dementsprechend größerer Oberfläche zum Einsatz kommen.

Das Gestrick 14 wurde sodann in einer verdünnten Lösung eines Platinsalzes getränkt (Naßprägnierung), worauf anschließend das Salz bei Temperaturen um 800°C zu Platin-Schwamm abgebaut (kalziniert) wurde. Die Beschichtungsmenge betrug ca. 1 Gewichtsprozent; sie kann jedoch auf bis zu ca. 1 Gewichtsprozent abgesenkt werden.

Ausführungsbeispiel 2

Es wurde ein Gestrick 14 aus Kohlenstoff-Mikrofasern hergestellt, das eine Dichte von ca. 0,5 bis 1,0 g/cm³ aufweist. Die Fasern sind Monofilamente mit einem Faserdurchmesser von 6,5 µm; pro Strang sind 3000 Monofilamente vorhanden. Die auf Normalbedingungen bezogene Strömungsgeschwindigkeit betrug ca. 85 mm/sec. Untersucht wurde mit CO angereicherte Luft.

Bereits bei ca. 235°C ergab sich eine vollständige Umsetzung von CO in CO₂ bei einer Raumgeschwindigkeit von 10 000 h⁻¹ (Raumgeschwindigkeit: Durchsatz m³ Gas/h pro m³ Katalysatorvolumen).

Anstelle eines Platin-Katalysators könnte auch ein Rhodium-Katalysator oder ein Pt/Rh-Katalysator verwendet werden.

Ausführungsbeispiel 3

Kohlenstofffasern, wie bei dem Ausführungsbeispiel 2, wurden zunächst mit SiC CVD-beschichtet. Auf die Fasern wurde sodann durch Naßprägnierung mit einer Pt/Pd-Mischung und anschließender Kalzinierung bei ca. 800°C eine katalytische Beschichtung aufgebracht.

Aus dem Gestrick wurde ein Wickel 21 entsprechend dem Ausführungsbeispiel 1 hergestellt, der axial mit Propan durchströmt wurde.

Bei einer Raumgeschwindigkeit von etwa 10 000 h⁻¹ begann die katalytische Umsetzung des Propanes bereits bei einer Starttemperatur von ca. 210°C; bei ca. 330°C wurde eine 100%ige Umsetzung des Propanes festgestellt.

Beispielsweise die Verwendung von Kohlenstofffasern als Träger für das katalytisch wirksame Material erlaubt es, unmittelbar eine Innenbeheizung des Katalysator-Körpers 8, 8a vorzunehmen, weil die Kohlenstofffasern elektrisch leitend sind. Eine andere Möglichkeit für eine solche Innenbeheizung besteht darin, daß das Gestrick 14 zweifädelig gearbeitet wird, wobei zusätzlich zu dem beispielsweise aus Keramikfasern bestehenden mit katalytisch wirksamem Material beschichteten Garn 15 ein elektrisch leitfähiges Garn 36 verstrickt ist, das auf das Garn 15 aufplattiert ist. Ein Beispiel dafür ist in Fig. 19 dargestellt, zu dem zu bemerken ist, daß, wie bereits eingangs erläutert, für Zwecke, bei denen eine Innenbeheizung des Gestriktes 14 nicht erforderlich ist, das zweite Garn 36 auch aus einem elektrisch nichtleitenden Material bestehen kann, das so gewählt ist, daß es dem Gestrick die für den jeweiligen Einsatzzweck

erforderlichen zusätzlichen Eigenschaften verleiht.

Möglich ist es auch, in das Gestrick Schußdüsen 37 einzuarbeiten, die im Falle einer gewünschten Innenbeheizung aus einem elektrisch leitfähigen Material bestehen, sonst aber aus einem Material hergestellt sind, das mit Rücksicht auf best. mindest zu erzielende Eigenschaften des Gestriktes ausgewählt wurde. Solche Eigenschaften sind beispielsweise eine erhöhte Formstabilität, eine verbesserte Festigkeit oder bestimmte Dehnungseigenschaften des Gestriktes, die in der Richtung der Maschenreihen verschieden von jenen in der Richtung der Maschenstäbchen sind.

Die elektrisch leitenden Fasern können in der aus Fig. 20 ersichtlichen Weise mit einer dort nicht weiter dargestellten Stromquelle verbunden werden. Zu diesem Zwecke sind die aus diesen Fasern bestehenden Garnelemente 36 des Gestriktes 14 an zwei Kontaktleisten 39, 40 elektrisch leitend angeordnet oder angeschweißt, was im Falle von Kohlenstofffasern beispielsweise mit Hilfe einer entsprechenden vorheriger Beschichtung der Fasern geschehen kann. Die Kontaktleisten 39, 40 erstrecken sich im wesentlichen in Richtung der Maschenstäbchen, d. h. quer zur Strickrichtung. Auf diese Weise ergeben sich eindeutige Widerstandsverhältnisse und ein gleichmäßiger Stromdurchfluß der die einzelnen Maschenreihen bildenden Garnlängen.

Die grundsätzlich gleiche Anordnung ergibt sich natürgemäß auch für den Fall der Verwendung eines zweifädeligen Gestriktes 14 nach Fig. 18; die Fig. 20 zeigt dann lediglich das aus dem Garn 36 bestehende Garnsystem.

Um bei einem aus einem solchen elektrisch leitende Fasern enthaltenden Gestrick 14 bestehenden mehrfältigen Katalysatorkörper Kurzschlüsse zwischen den einzelnen Lagen des elektrisch innen beheizten Gestriktes 14 zu vermeiden, können einige einfache Maßnahmen ergriffen werden, von denen zwei Beispiele in den Fig. 21, 22 veranschaulicht sind.

Bei der Ausführungsform nach Fig. 21, die einen Katalysator ähnlich Fig. 1 zeigt, besteht der Katalysatorkörper 8 aus einem plissierten Gestrick 14, beispielsweise entsprechend Fig. 9 oder 11. Zwischen die einzelnen aufeinanderliegenden Lagen 41 des gefalteten Gestriktes 14 sind isolierende Zwischenschichten 42 eingelegt, die beispielsweise aus Glimmer bestehen und von beiden Stirnseiten her in den Katalysatorkörper 8 ragten.

Bei der anderen Ausführungsform nach Fig. 22 ist die Anordnung derart getroffen, daß bei der Faltung des Gestriktes 14 ein isolierendes zweites Gestrick 45, beispielsweise aus Keramik- oder Glasfasermaterial beigelegt wurde, derart, daß die beiden Gestrikte 14 in der gezeigten Weise zusammengehalten sind.

Die elektrische Innenbeheizung des Katalysatorkörpers 8, 8a erlaubt es, den Katalysator rasch auf Betriebstemperatur zu bringen oder, wie bereits eingangs erläutert, zusätzliche Desorptionsvorgänge ablaufen zu lassen, wozu insbesondere auch ein doppelfädiges Gestrick verwendet werden kann, bei dem ein Fadensystem etwa aus aktivierten Kohlenstofffasern bestehen kann, die sich durch eine besonders große Oberfläche und damit ein hohes Adsorptionsvermögen auszeichnen.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur katalytischen Reinigung vonstromenden Gasen, insbesondere von Abgasen von Verbrennungsmotoren mit einem in einem Stromungsweg anzuordnenden Gehäuse, das einen gas-

durchlässigen Träger in Form eines textilen Flächengebündes aus warmfestem Fasermaterial, enthält auf das ein katalytisch wirksames Material aufgebracht ist, wobei der Träger ein Gestrick ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Gestrick (14) lebelloartig gefaßt und zu einem Stapel aus aufeinanderliegenden Lagen zusammengelegt ist und in der Gestrickebene der einzelnen Lagen durchströmt ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Fasermaterial keramische Mikrofasern enthält.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrofasern polikristalline Multifasern sind.
4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Fasermaterial Kohlenstofffasern enthält.
5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Fasern des Fasermaterials mindestens 0,1 bis 0,4 m²/g beträgt.
6. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gestrick (14) zumindest zweifädelig aus verschiedenen Fasermaterialien gearbeitet ist.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Gestrick wenigstens ein Metallfaden verarbeitet ist.
8. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, in dem Gestrick Kohlenstofffasern mit vergrößriger Oberfläche (aktivierte Kohlenstofffasern) verarbeitet sind.
9. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gestrick (14) Fasermaterial in Form von Rovings enthält.
10. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gestrick (14) Fasermaterial in Form von Garnen (15) aus Stapel- oder Endlosfasern enthält.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Garne eine lediglich schwache Drehung von bis zu einer Drehung pro Inch Länge aufweisen.
12. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gestrick (14) elektrisch leitende Fasern enthält, die mit Anschlußmitteln (39, 40) für eine elektrische Stromquelle elektrisch leitend verbunden sind.
13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitenden Fasern in dem Gestrick (14) in Richtung der Maschenreihen stromdurchflossen sind und sich die elektrischen Anschlußmittel, in Richtung der Maschenstäbchen über mehrere Maschenreihen hinweg erstrecken.
14. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gestrick (14) unter einer vorbestimmten Spannung gehalten ist.
15. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gestrick (14) kompaktiert ist.
16. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gestrick (14) rungestrickt ist.
17. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Fa-

sern eine zusätzliche Beschichtung mit einem anderen Material, insbesonders SiO_2 , tragen.

- 18. Verwendung der Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei einem einen Auspuffkrümmer aufweisenden Verbrennungsmotor, dadurch gekennzeichnet, daß das Gehäuse durch den Auspuffkrümmer (30) oder einen Teil der Abgasleitung gebildet ist.

Hierzu 8 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

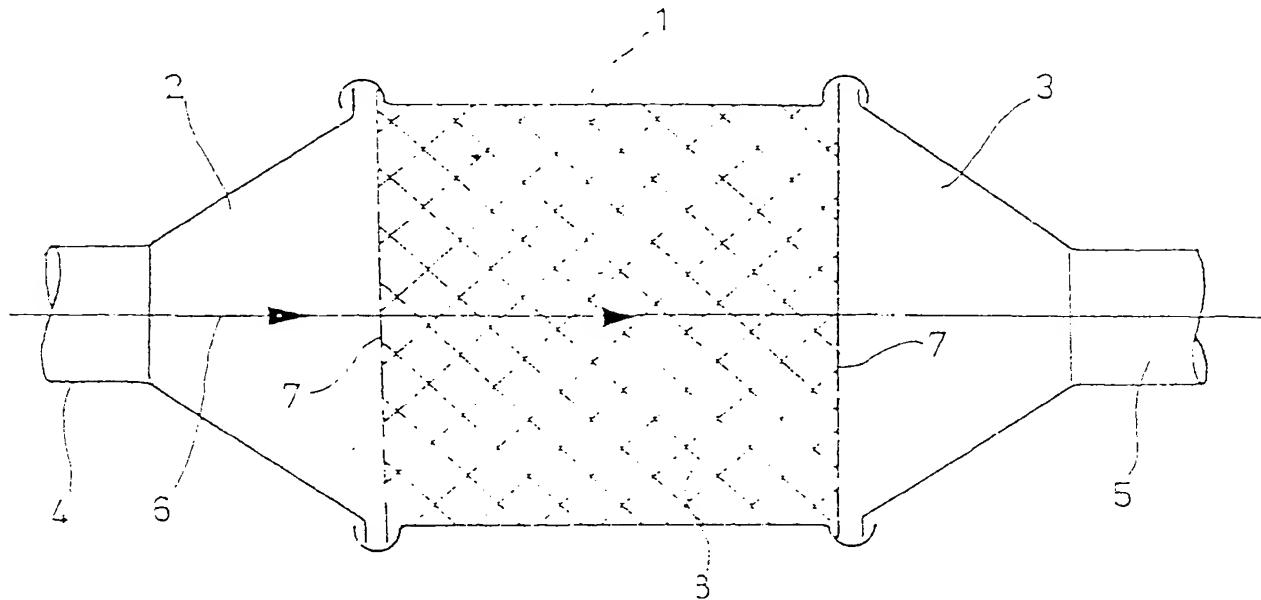


Fig. 1

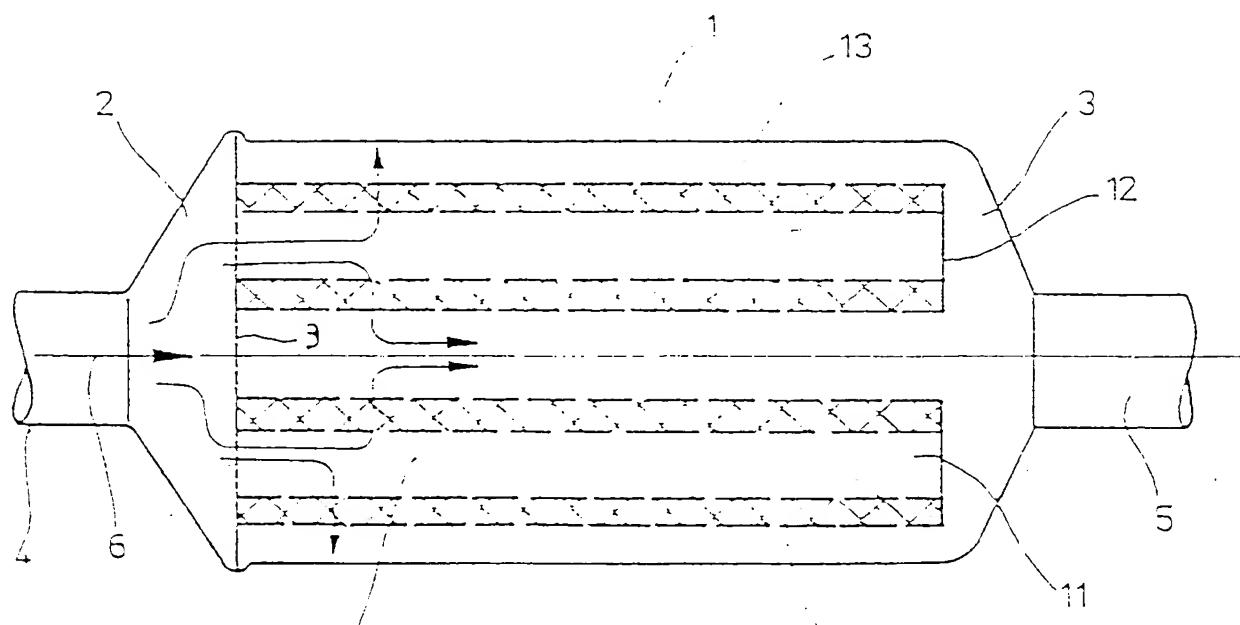


Fig. 2

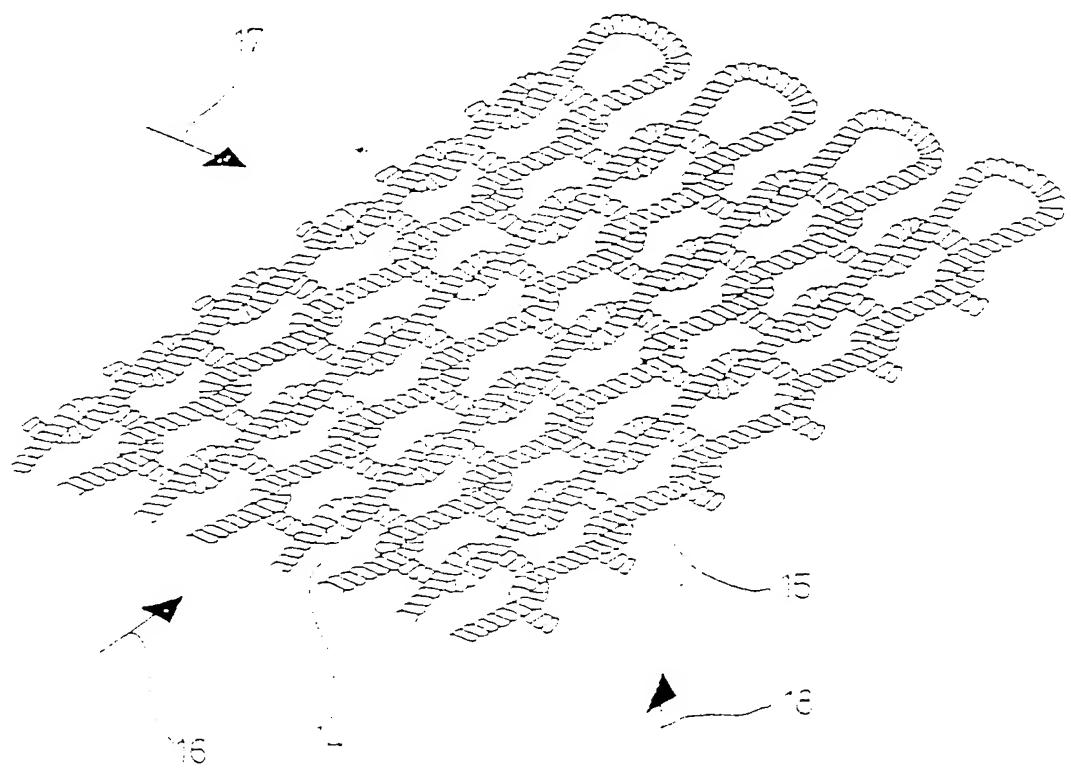


Fig. 3

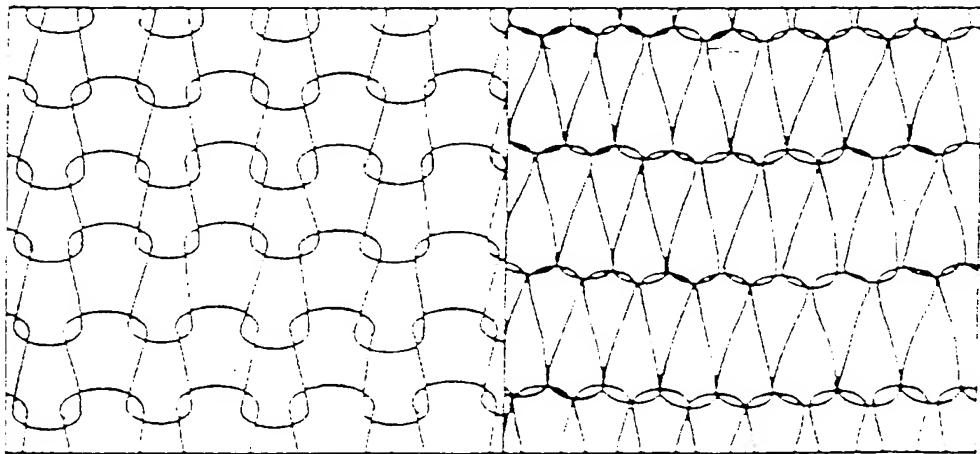
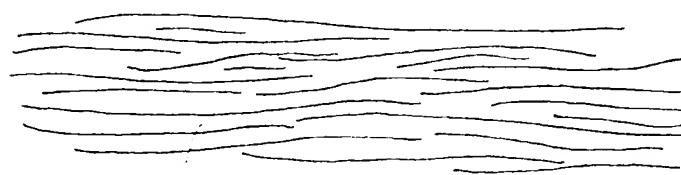
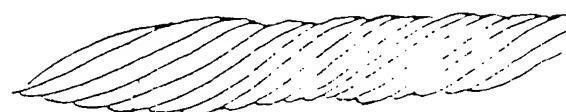


Fig. 4



15 Fig. 5



15 Fig. 6

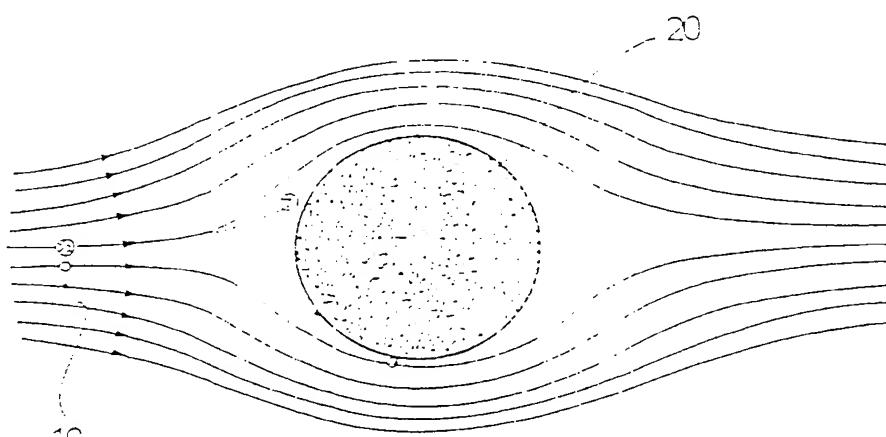


Fig. 7

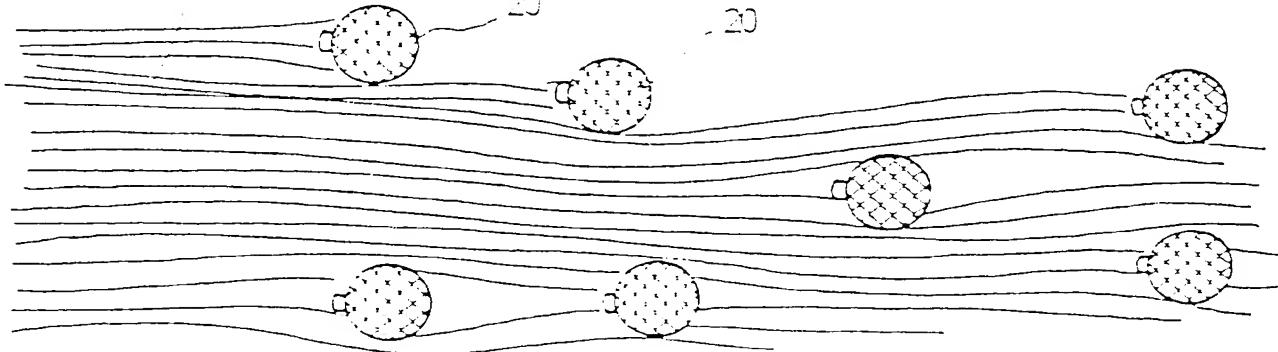


Fig. 8

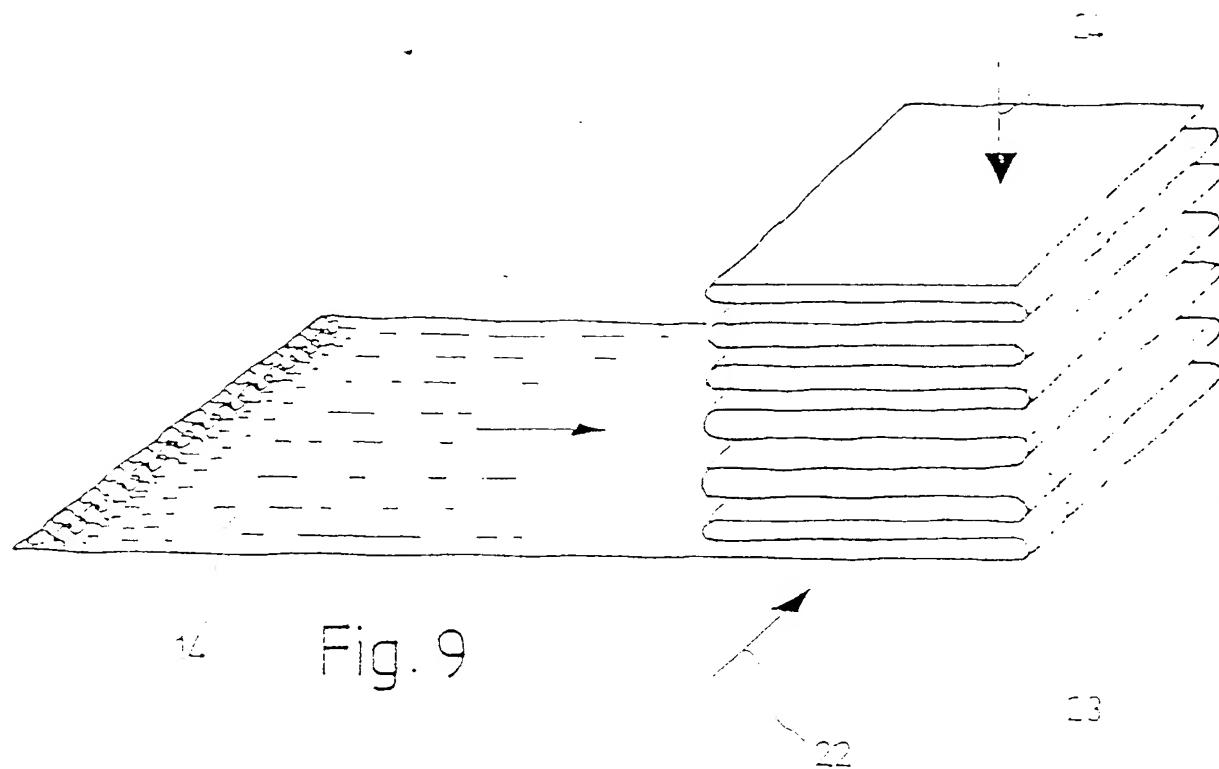


Fig. 9

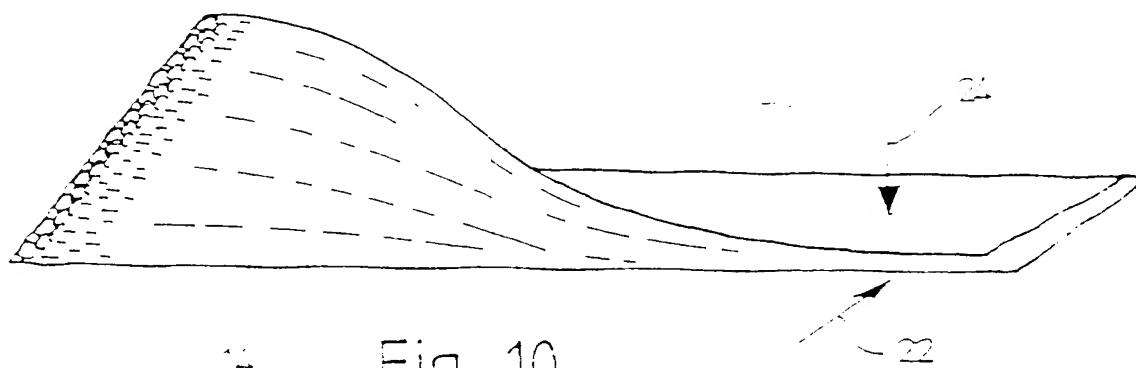


Fig. 10

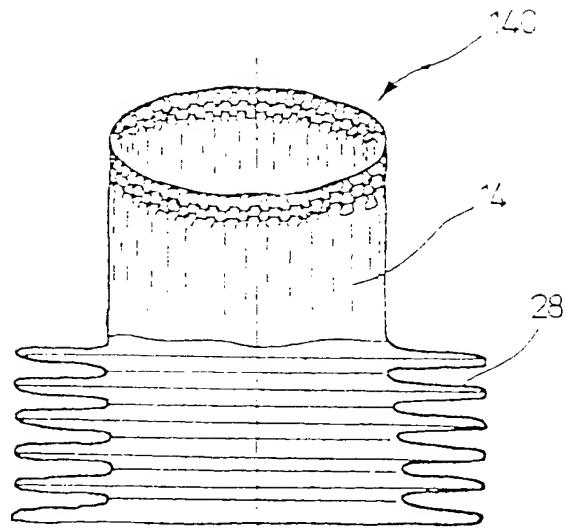


Fig. 11

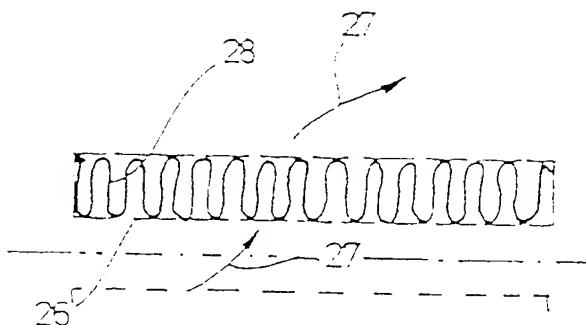


Fig. 12

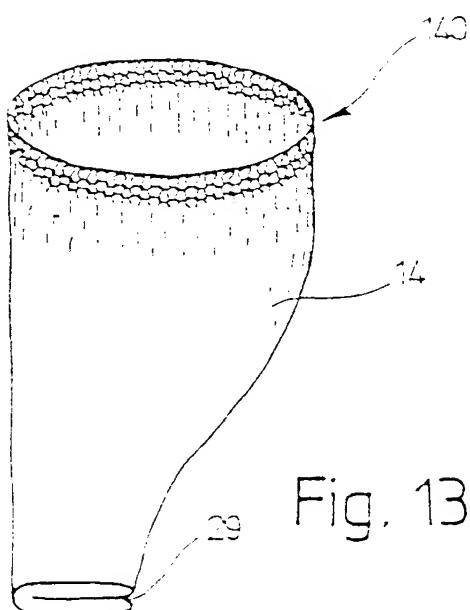


Fig. 13

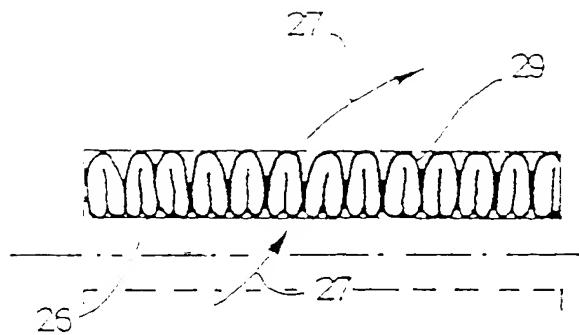
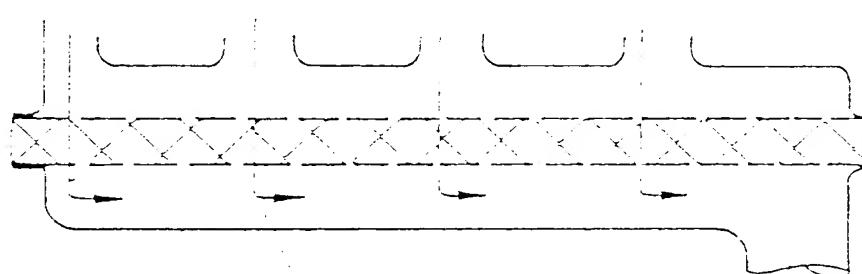
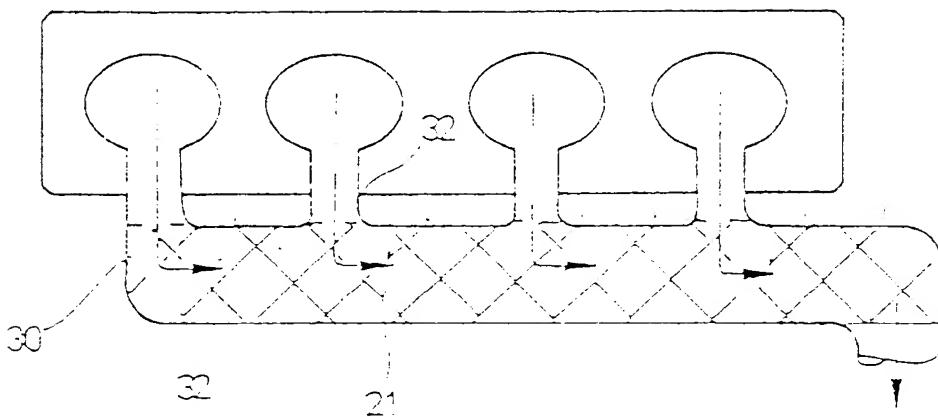


Fig. 14

31

Fig. 15



30

32

Fig. 16

23

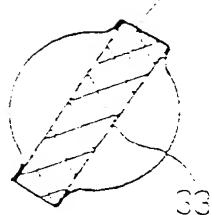
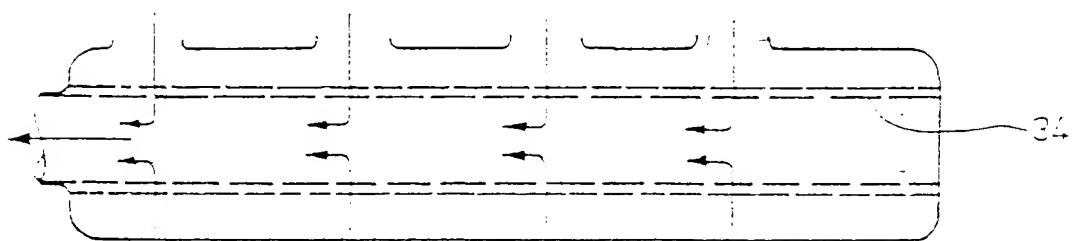


Fig. 17

35



30

Fig. 18

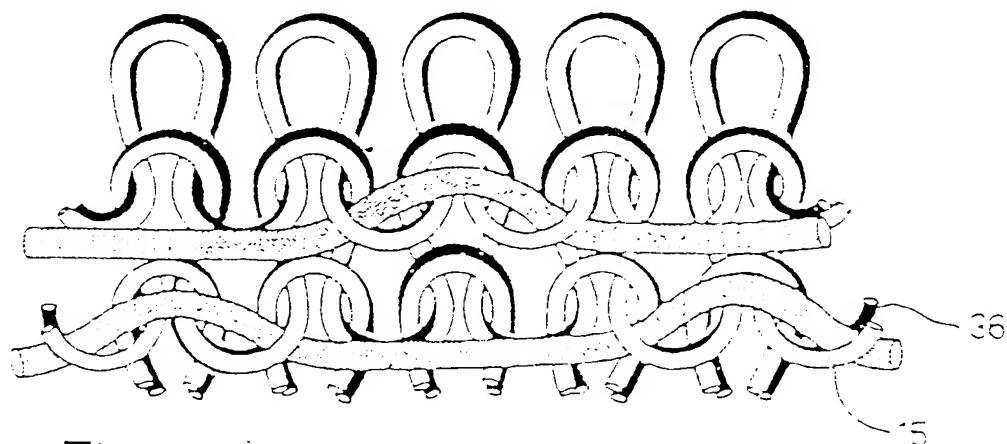


Fig. 19

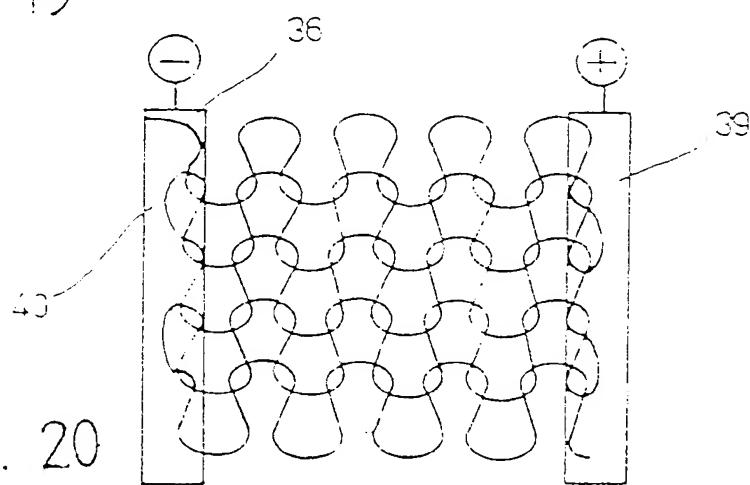


Fig. 20

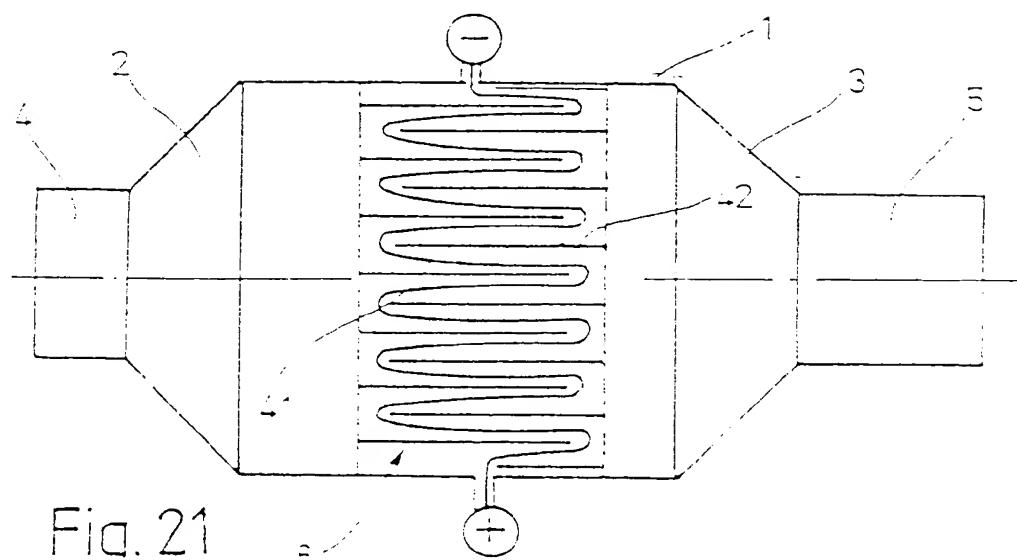


Fig. 21

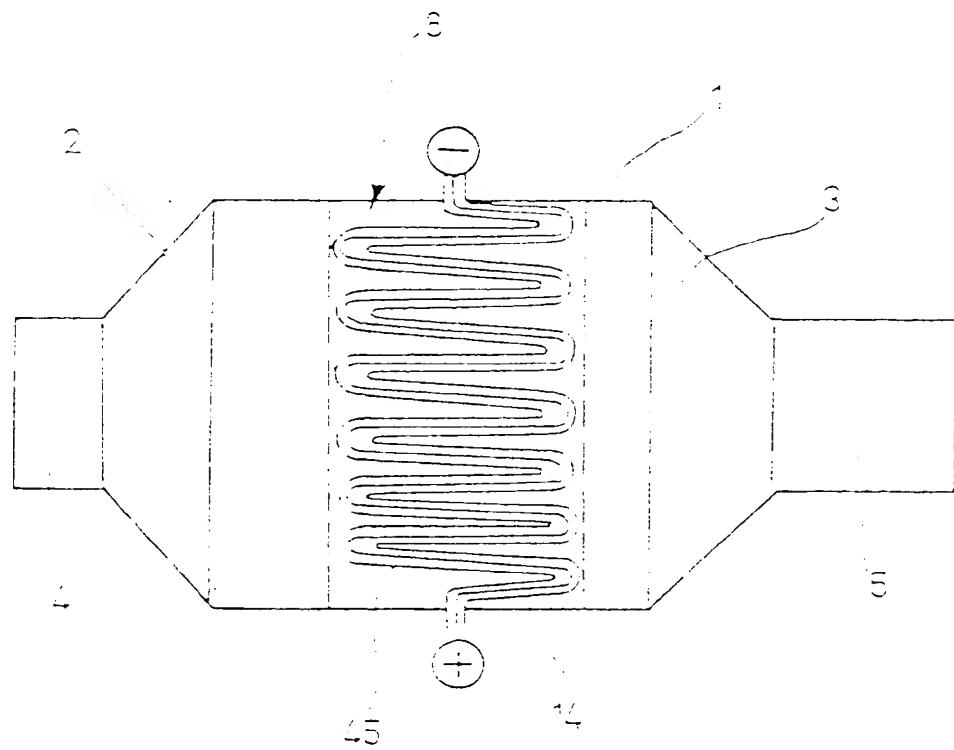


Fig. 22